

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 41 07 442 A 1

(61) Int. Cl. 5:  
**C 09 K 5/00**  
// C09K 15/30

DE 41 07 442 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 07 442.4  
(22) Anmeldetag: 8. 3. 91  
(43) Offenlegungstag: 10. 9. 92

(71) Anmelder:  
Pädagogische Hochschule Halle-Köthen, O-4050  
Halle, DE

(72) Erfinder:  
Dittrich, Jürgen, Prof. Dr.; Sziburies, Reinhard, Dr.;  
Müller, Ingolf; Schnurpfeil, Dieter, Dr.sc.; Wagner,  
Andreas, O-4090 Halle-Neustadt, DE; Barannek, V.  
P., Prof., Moskau/Moskva, SU

(54) Nitrit- und Glykolfreie funktionelle Flüssigkeit auf der Basis von wässrigen Salzlösungen

(57) Bekannte Flüssigkeiten, insbesondere zur Wärmeübertragung und als Kühlflüssigkeit, basieren auf Ethylenglykol (bzw. auf wässrigen Salzlösungen z. B. von Chloriden), die eine intensive Korrosion bewirken. Ethylenglykohaltige bzw. Salzlösungen, insbesondere chloridhaltige Salzlösungen sind schwer zu entsorgen und belasten die Umwelt. Die neuen funktionellen Flüssigkeiten sollen umweltverträglicher und über einen besseren Korrosionsschutz verfügen. Die neuen funktionellen Flüssigkeiten gewährleisten eine sichere Funktion bis -50°C bei geeigneter Zusammensetzung der einzelnen Komponenten und sichern unter Zusatz üblicher Korrosionsinhibitoren einen besseren Korrosionsschutz als bekannte Wärmeübertragungsmittel und Kühlflüssigkeiten.

Die neuen funktionellen Flüssigkeiten basieren auf einem Mindestsalzgehalt von 15 Gew.-% Kaliumacetat und Kaliumcarbonat und üblichen Korrosionshemmern.

Die Entsorgung und Umweltverträglichkeit ist besser als bekannte Lösungen.

Die funktionellen Flüssigkeiten eignen sich als Wärmeübertragungsmittel und als Kühlmittel für technische Einrichtungen wie z. B. Heizungsanlagen, Solaranlagen, Kühlsysteme von Verbrennungsmotoren.

BEST AVAILABLE COPY

DE 41 07 442 A 1

## Beschreibung

Es ist bekannt, daß als frostsichere Wärmeübertragungs- und Kühlmittel für technische Einrichtungen wie z. B. Heizungsanlagen, Wärmepumpen, Solaranlagen, Radiatoren, Kühlsysteme von Verbrennungsmotoren und für Bremsysteme Flüssigkeiten auf Glykolbasis eingesetzt werden, die zusätzlich verschiedenste bekannte chemische Verbindungen als Korrosionsinhibitoren enthalten (AT 376 996; DE 32 00 349).

Nachteilig bei Kühlflüssigkeiten auf Glykolbasis ist die zunehmende Viskosität bei Abkühlung und die damit verbundene Minderung der Wärmeleitfähigkeit. Neben den nachteiligen physikalischen Eigenschaften ist insbesondere bei Mono-Ethyenglykol die Entsorgung und Umweltbelastung zu beachten.

Known is further, that as frost-resistant heat transfer and cooling agents for technical installations such as heating systems, heat pumps, solar systems, radiators, cooling systems of internal combustion engines and for braking systems, liquids based on glycol are used, which contain in addition various known chemical compounds as corrosion inhibitors (AT 376 996; DE 32 00 349).

At the same time, the increasing viscosity at low temperatures leads to a reduction in thermal conductivity. In addition to the disadvantages of physical properties, mono-ethylene glycol is particularly problematic due to its disposal and environmental impact.

Known is further, that the use of salts in glycol-free or glycol-reduced frost-resistant heat transfer and cooling agents can lead to precipitation. Such precipitates are described in US 22 33 185 (Gemisch von Lösungen niedrigerer Alkalimonocarbonatsalze, C1-C4) AT-PS 271 389 (Gemische von Alkaliacetatlösungen mit Harnstoff) sowie in EP 03 06 972 (Gemische von Kaliumformiat- und Kaliumacetatlösungen oder Gemische der entsprechenden Natriumsalzlösungen, die aber noch Glycol enthalten müssen) to find. For these solutions no inhibitor system is given, which provides sufficient corrosion protection for the usual types of use.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine funktionelle Flüssigkeit für Heiz- und Kühlsysteme auf der Basis von Kaliumacetat- und Kaliumcarbonatlösungen nach Anspruch 1 zu entwickeln, die eine höhere Frostsicherheit und bessere Korrosionsschutz-eigenschaften gegenüber metallischen Werkstoffen aufweist. Die besseren Korrosionsschutzeigenschaften werden durch geringere Masseverluste (Beispiel 2) bzw. durch eine Abscheidung mit einem Massezuwachs auf der Oberfläche (Beispiel 1), die einen weiteren korrosiven Abtrag verhindert, gewährleistet. Da die erfundungsgemäßen Flüssigkeiten keine Glycole, Nitrite, Nitrate, Amine und Phosphate enthalten, ist deren Entsorgung und Umweltverträglichkeit vorteilhafter. Sie bestehen nach Anspruch 2 aus:

- a) 10 bis 45 Gew.-% Kaliumacetat,
  - b) 5 bis 35 Gew.-% Kaliumcarbonat,
  - c) 0 bis 1 Gew.-% Kaliumfluorid und/oder Mercaptobenzthiazol,
  - d) 0 bis 0,5 Gew.-% Alkalialze von Kieselsäuren,
  - e) 0 bis 0,2 Gew.-% bekannte Inhibitoren, z. B. Benztriazol und/oder Mercaptobenzthiazol,
  - f) Rest Wasser.
- (Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der gesamten Flüssigkeit).

Die Flüssigkeiten sind problemlos mit glykolhaltigen Mitteln mischbar. Die Korrosivität der Flüssigkeiten gegenüber metallischen Werkstoffen wurde nach einem 340 Stunden dauernden Korrosionstest bei 88°C und voller Belüftung durch Auswägen gemessen. In Tabelle 1 sind die Ausführungsbeispiele 1 bis 6 in ihrer Zusammensetzung angegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Ausführungsbeispiele 1 bis 6 in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung

Komponente in Gew.-%	Ausführungsbeispiel		3	4	5	6
	1	2				
Kaliumacetat	10	17,5	10	33,33	10,8	10,8
Kaliumcarbonat	10	17,5	30	6,66	12,5	12,5
Kaliumfluorid	—	—	—	—	0,1	0,2
Alkalialze von Kieselsäuren	0,1	0,1	0,1	0,1	0,13	0,25
bekannte Inhibitoren z. B. Benztriazol u/o Mercaptobenzol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,10

Die Tabelle 2 zeigt die Masseverluste bzw. den Massezuwachs (+) der Ausführungsbeispiele 1–6 an. In Tabelle 3 werden die Masseverluste bzw. Massezuwachs (+) der bekannten Lösungen A bis D angegeben. Der Masseverlust bzw. Massezuwachs der einzelnen Vergleichslösungen A bis D entspricht folgenden Quellen.

- Vergleichslösung A – AT 376996, Beispiel Nr. 3
- Vergleichslösung B – DE 3200349, Beispiel Nr. 6 der Offenlegungsschrift
- Vergleichslösung C – EP 0306972
- Vergleichslösung D – Antifrogen N der Firma Hoechst

Tabelle 2

Masseverluste bzw. Massezuwachs (+) in g/m<sup>2</sup> infolge der Korrosivität bei metallischen Werkstoffen der Ausführungsbeispiele 1, 2, 4, 5, 6

Werkstoff	1	2	3	4	5	6	5
Stahl	+ 2,21	+ 0,29	+ 0,84	+ 0,40	0,04	0,13	
Stahlguß	+ 2,58	+ 0,05	0,42	0,15	+ 0,01	+ 1,27	10
Aluminium	+ 3,44	+ 1,75	+ 3,63	+ 2,91	+ 0,93	+ 4,86	
Messing	+ 2,08	0,32	+ 0,27	1,07	1,33	0,73	
Kupfer	+ 3,01	+ 0,85	+ 0,34	2,27	8,47	+ 17,17	

15

Tabelle 3

Masseverluste bzw. Massezuwachs (+) in g/m<sup>2</sup> infolge der Korrosivität bei metallischen Werkstoffen der Ausführungsbeispiele im Vergleich mit den bekannten Lösungen A bis D

Werkstoff	A	B	C	D	20
Stahl	+ 0,4	0,5	15,1	0,5	
Stahlguß	+ 0,2	+ 0,1	12,0	0,5	
Stahlguß	+ 0,2	+ 0,1	12,0	0,5	25
Aluminium	+ 0,8	1,1	9,2	2,0	
Messing	0,2	0,9	6,3	0,6	
Kupfer	0,2	0,5	10,4	0,5	30

20

25

30

## Patentansprüche

1. Nitrit- und glykolfreie funktionelle Flüssigkeit auf der Basis wäßriger Alkalosalzlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Salzgehalt zumindest 15 Gew.-% beträgt und korrosionsinhibierende Zusätze vorhanden sind.

35

2. Funktionelle Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Komponenten in der wäßrigen Lösung

- a) 10 bis 45 Gew.-% Kaliumacetat
- b) 5 bis 35 Gew.-% Kaliumcarbonat
- c) 0 bis 0,2 Gew.-% Kaliumfluorid
- d) 0 bis 0,5 Gew.-% Alkalosalze von Kiesel säuren
- e) 0 bis 0,2 Gew.-% bekannte Inhibitoren, z. B. Benztriazol oder Mercaptobenzthiazol
- f) Rest Wasser

40

45

betragen bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

50

55

60

65

— Leerseite —

BEST AVAILABLE COPY

B02/09PPC

92-309032/38 PAEDAGOGISCHE HOCHSCHULE HALLE 91.03.08 91DE-4107442 (92.09.10) C09K 5/00 Functional fluid comprising aq. soln. of alkali salts and corrosion inhibitors - free from nitrite and glycol <b>C92-137282</b> Addnl. Data: DITTRICH J, SZIBURIES R, MUELLER I, SCHNURPFEIL D, WAGNER A, BARANNEK V P	PAED. 91.03.08 *DE 4107442-A E(6-D8, 6-F1, 10-C4J, 31-P5C, 33-B, 33-D) G(4-B1) M(14-F)	<p><u>PREFERRED</u></p> <p>The compsn. contains 10-45 wt.% of K acetate, 5-35% of <math>K_2CO_3</math>, 0-0.2 of KF, 0-0.5% of alkali salts of silicic acids, and 0-0.2% of inhibitors, e.g. benzotriazole or mercapto-benzothiazole, the rest being water.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>(A) The fluid contained 10 wt.% of K acetate, 10% of <math>K_2CO_3</math>, 0.1% of alkali silicates, and 0.1% of inhibitor. (B) "Antifrogen" N (RTM) was used for comparison.</p> <p>In a corrosion test, the alteration in wt. g/m<sup>2</sup> was: steel, (A) +2.21, (B) +0.4; cast steel; (A) +2.58, (B) + 0.2; Al (A) +3.44, (B) +0.8; brass, (A) +2.08, (B) 0.2; Cu, (A) +3.01, (B) 0.2. (3pp510ALHDwgNo0/0)</p>
<u>USE</u> The fluids are heat transfer agents and coolants e.g. for heating and solar plants and in cooling systems of internal combustion engines.	<u>ADVANTAGE</u> The fluids have better anti-freeze properties, down to -50°C and give better protection against corrosion of metallic units. They contain no nitrates, amines or phosphates, are environment-friendly, and can easily be disposed of. They are easily miscible with agents contg. glycols.	DE4107442-A

BEST AVAILABLE COPY